

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

XI. NUEVAS CONSIDERACIONES SOBRE VARIABLES DE COMPOSICION
EN FORMULACIONES DE TIPO OLEORESINOSO

Dr. Vicente J. D. Rascio**

Ing. Quím. Juan J. Caprari***

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC); trabajo realizado con el apoyo de los organismos mencionados y del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID)
- ** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de Recursos Oceánicos (CAIRO)
- *** Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y Responsable del Area "Estudios sobre Propiedades Protectoras de Películas de Pintura" del CIDEPINT

INTRODUCCION

En el presente trabajo se ha continuado con el estudio de la influencia del tipo y cantidad de inerte sobre el comportamiento de las pinturas antiincrustantes de tipo oleoresinoso. Se ha considerado en particular la posibilidad de reemplazar parcialmente en las formulaciones algunos de los componentes de alto precio (resina colofonia, tóxicos, etc.) por sustancias químicas más económicas, manteniendo una protección antiincrustante satisfactoria durante un lapso mínimo de un año.

Estas formulaciones serían aptas, de verificarse una adecuada correlación entre los ensayos en balsa y en servicio, para todos aquellos casos en que por razones operativas, los carenados deban hacerse anualmente, por lo que no se justifica el empleo de productos con mayor vida útil.

Se tiende además a profundizar aspectos relativos al comportamiento de pinturas antiincrustantes en las cuales se utilizan sustancias que, si bien no tienen características tóxicas, podrían actuar aumentando el "leaching rate" (solubilidad) de los tóxicos y mejorando de esa manera las características antiincrustantes; podrían, también modificar la estructura de la película, favoreciendo la producción de tizado y contribuyendo a prevenir, por ese mecanismo, la fijación de organismos incrustantes. La posibilidad de incrementar el pH de la interfase película de pintura/agua de mar es otro aspecto que también ha sido considerado en estas investigaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha utilizado la misma metodología experimental de trabajos anteriores, efectuando las experiencias en balsa, sobre paneles metálicos (30 x 40 cm) protegidos con un sistema anticorrosivo y trabajando a profundidades que oscilan

entre 0,50 y 1,50 m. Esto hace más exigente el ensayo, por cuanto se trata de las profundidades a las que se produce la fijación del Alga Enteromorpha intestinalis.

El espesor de la protección antiincrustante (2 manos) fue del orden de 100 micrones. La aplicación se realizó a pincel, con 24 horas de secado para cada mano.

Como sustancias de reemplazo se utilizaron productos insolubles o de muy baja solubilidad en agua: carbonato de calcio (0,0015 g/l), óxido férrico (insoluble) y carbonato de cinc (0,001 g/l).

El carbonato de calcio y el óxido férrico han sido empleados por los autores en experiencias anteriores (1, 2). El carbonato de cinc se incluyó teniendo en cuenta una referencia de Ketchum (3) en el sentido de que su comportamiento resulta satisfactorio asociado al óxido de cinc.

CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Las experiencias se realizaron entre diciembre de 1973 y marzo de 1975. Inicialmente las mismas se habían programado para una duración de doce meses, de los cuales sólo los cuatro primeros correspondían a la época de fouling intenso en el Puerto de Mar del Plata. Posteriormente, y de acuerdo con los resultados obtenidos en dicho lapso, se decidió continuar la inmersión durante tres meses adicionales (15 meses en total). De esta manera se buscaba verificar el comportamiento de las pinturas durante un nuevo período de fouling intenso, y con una película que presentaba un avanzado estado de agotamiento de tóxico. Por este procedimiento se logró establecer una diferencia clara en el comportamiento de las diferentes formulaciones en experimentación.

El control del estado de los paneles se efectuó a los 3, 6, 12 y 15 meses de inmersión.

La fijación de fouling en la mencionada área experimen-

tal se estableció empleando paneles inertes, de rugosidad adecuada, los que se observaron mensualmente. Uno de los registros fotográficos obtenidos (figura 3) muestra claramente la magnitud de la colonización que se verifica sobre estas placas. Además, para todas las especies significativas de la zona se confeccionaron los correspondientes gráficos de fijación, los que pueden consultarse en un estudio de Bastida y colaboradores (4).

Algunos organismos, como el Alga Enteromorpha intestinalis, se fijan prácticamente a lo largo de todo el año, particularmente en el panel de línea y en el primero de carena. La fijación de este organismo está regulada por la intensidad de la luz solar y por la turbidez del agua; esta última no permite que se fije en los niveles inferiores de los bastidores. Se trata de una especie altamente resistente a los tóxicos, que tiene un ritmo de crecimiento acelerado. Su ausencia en las placas pintadas es índice de la efectividad de una formulación antiincrustante.

El Poliqueto Polydora ligni se fija también a lo largo de todo el año; es otra especie altamente agresiva y muy resistente a los tóxicos de las pinturas.

Finalmente, y también entre los organismos muy resistentes a tóxicos cuya presencia se ha detectado en la zona, se deben citar los Cirripedios Balanus amphitrite y Balanus trigonus. El primero se fija entre diciembre y junio (seis meses) y el segundo entre diciembre y abril (cuatro meses), apareciendo con igual intensidad en todos los niveles, desde la superficie hasta 2 metros. De acuerdo con un estudio efectuado por Bastida (5), la fijación promedio de Balanus amphitrite en el puerto de Mar del Plata, a las profundidades consideradas, es del orden de 120 ejemplares/dm². Estas especies también aparecen en algunos de los paneles pintados durante los primeros 12 meses de inmersión.

Se prepararon 12 series de seis pinturas cada una (total, 72 muestras). En las series impares se mantuvo el tóxico con un valor constante, en peso, en todas las formulaciones, y se reemplazó parcialmente el vehículo con las sustancias citadas más arriba. Esto permitió lograr pinturas cuyo contenido de vehículo oscila entre 25 y 15 por ciento, (33 y 20 por ciento sobre película seca, respectivamente).

T A B L A I

COMPOSICION TIPO PARA LAS PINTURAS ANTIINCrustantes OLEORESINOSAS, SERIES IMPARES (en g/100 g)

Reemplazo de vehículo ("matriz") manteniendo constante el tóxico

Muestra:	1	2	3	4	5	6
Tóxico.*	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5
Estearato de aluminio...	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sustancia de reemplazo.**	-	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Vehículo, sólidos.....	25,0	23,0	21,0	19,0	17,0	15,0
Disolventes.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Relación pigmento/vehículo (peso).....	1/0,5	1/0,44	1/0,39	1/0,34	1/0,29	1/0,25

* Óxido cuproso-óxido de cinc en las series 1, 5 y 9; óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso en las series 3, 7 y 11.

** Carbonato de calcio (tiza), óxido férrico (ferrite artificial, rojo) o carbonato de cinc.

T A B L A II

COMPOSICION TIPO DE LAS PINTURAS ANTIINCrustANTES OLEORESINOSAS, SERIES PARES (en g/100 g)

Reemplazo conjunto de vehículo ("matriz") y de tóxico

	1	2	3	4	5	6
Muestra:						
Tóxico *	47,5	45,5	43,5	41,5	39,5	37,5
Estearato de aluminio...	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sustancia de reemplazo.**	-	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0
Vehículo, sólidos.....	25,0	23,0	21,0	19,0	17,0	15,0
Disolventes.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Relación pigmento/vehículo (peso).....	1/0,5	1/0,44	1/0,39	1/0,34	1/0,29	1/0,25

* Óxido cuproso-óxido de cinc en las series 2, 6 y 10; óxido cuproso-óxido de cinc-arseniató mercurioso en las series 4, 8 y 12.

** Carbonato de calcio (tiza), óxido férrico (ferrite artificial, rojo) o carbonato de cinc.

La relación pigmento/vehículo en peso varía, desde 1/0,5 para la pintura 1 hasta 1/0,25 para la pintura 6 de cada serie.

En las series pares se reemplazó simultáneamente tóxico y vehículo (matriz). La relación pigmento/vehículo varía entre los mismos valores citados precedentemente.

El contenido de tóxico en las pinturas de las series impares es de 47,5 por ciento en peso (63,3 % sobre la película seca); en las series pares, en la muestra 6 se alcanza un valor de 37,5 por ciento en peso (50 % sobre película seca), cualquiera sea la mezcla de tóxicos empleada.

El detalle de los diferentes componentes de las pinturas es el siguiente:

- Serie 1 Óxido cuproso y óxido de cinc constantes; reemplazo de vehículo por tiza (carbonato de calcio)
- Serie 2 Óxido cuproso-óxido de cinc y vehículo reemplazados, en forma creciente por carbonato de calcio.
- Serie 3 Óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso constantes; reemplazo de vehículo por carbonato de calcio.
- Serie 4 Óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso y vehículo, reemplazados en forma creciente por carbonato de calcio.

En las series 5 a 8 se emplea óxido férrico, en lugar de carbonato de calcio, y en las 9 a 12 carbonato de cinc.

Las composiciones tipo se presentan en las tablas I y II.

Los resultados de las observaciones realizadas sobre los paneles expuestos se indican en la tabla III. Considerando el período de inmersión de 12 meses, puede observarse que el 91,7 por ciento de las muestras presenta fijación 1 o inferior a dicho valor, que es el límite máximo para considerar a la pintura antiincrustante como de comportamiento satisfactorio.

Cuando la exigencia experimental se hace más rigurosa y se exponen las pinturas con avanzado estado de agotamiento a un nuevo período de fouling intenso, se verifica que sólo 10 de las formulaciones (13,9 por ciento) cumplen la citada con-

dición.

Al cabo de un año de inmersión se verifica que, de las tres sustancias utilizadas para reemplazar cantidades crecientes de pigmento tóxico y de vehículo, la más efectiva es el carbonato de calcio, lo que confirma resultados obtenidos anteriormente, y la menos efectiva el carbonato de cinc.

En las series 1 y 3 (tabla III, fig. 1), en las que se mantiene constante el contenido de tóxico y se reemplaza vehículo por carbonato de calcio (tiza), la efectividad antiincrustante no se altera, y la fijación sobre los seis paneles de cada serie es nula (valor 0), durante los primeros 12 meses, lo que es índice de que el contenido de vehículo no constituye un parámetro crítico dentro de dicho lapso. En los tres meses subsiguientes la fijación de fouling resulta proporcional a la cantidad de vehículo reemplazada. En el caso de las muestras con óxido cuproso-óxido de cinc sólo satisfacen la exigencia de fijación inferior a 1 las pinturas 1.1 y 1.2; con arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo, se encuadran dentro de dichas exigencias las formulaciones 3.1, 3.2 y 3.3 (fig. 4 y 5).

Se hace notar que si se sustituye una cantidad excesiva de vehículo, podría llegar a verse afectada la flexibilidad y la adhesividad de la pintura antiincrustante. Es importante lograr que dichas fallas no aparezcan y que el "leaching rate" constante se mantenga por arriba del nivel crítico (3), para que la bioactividad de la pintura no se altere.

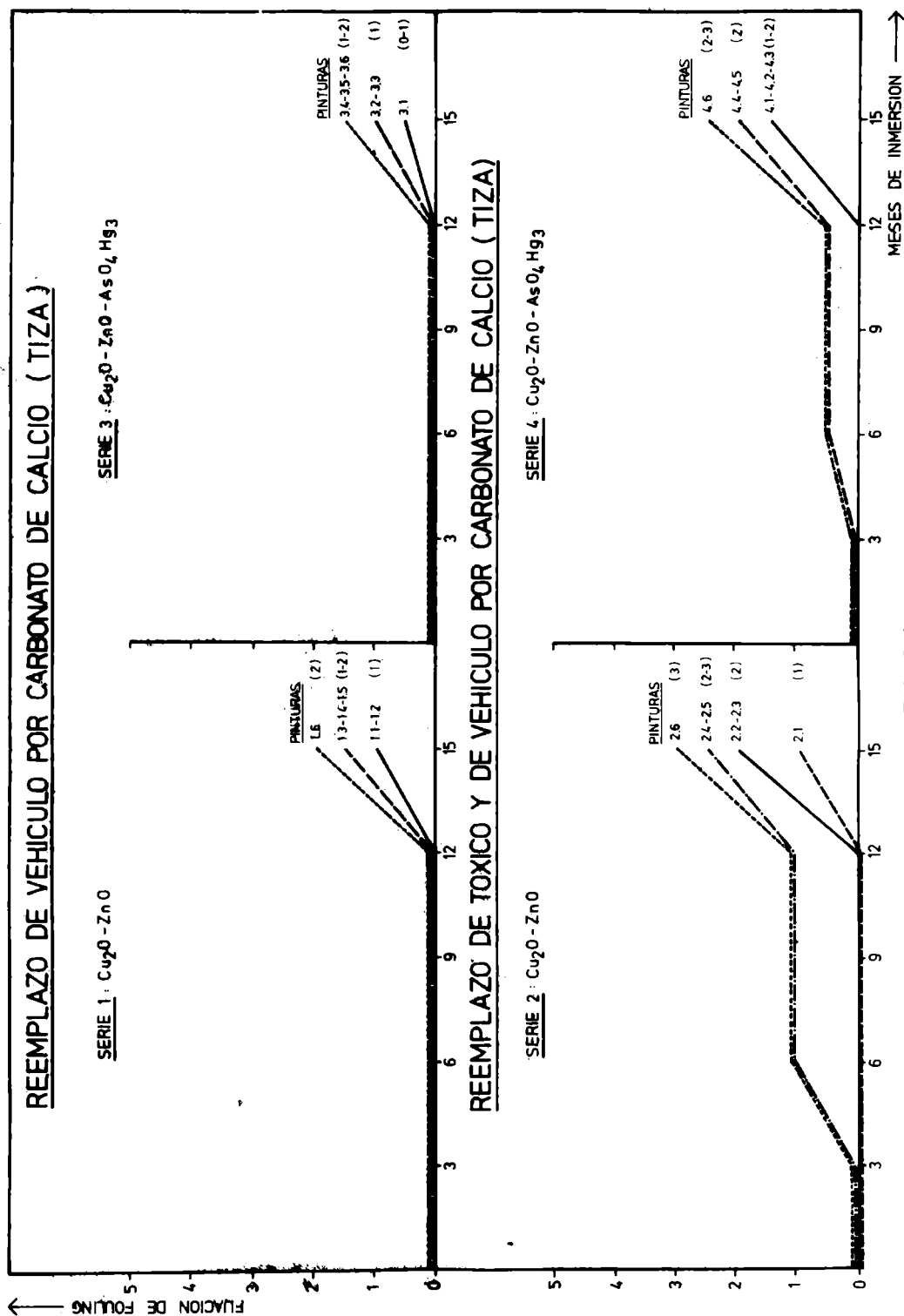
En las series 2 y 4 (tabla III, fig. 1) donde se ha efectuado el reemplazo simultáneo de tóxico y de vehículo por carbonato de calcio, puede observarse que la fijación, a los 12 meses, oscila entre 0 y 1. Tanto con óxido cuproso-óxido de cinc como cuando se emplea arseniato mercurioso, la fijación tiene valor 0 al cabo del año en las tres primeras pinturas de cada serie (2.1, 2.2, 2.3, 4.1, 4.2 y 4.3) y algo mayor en las restantes. Si el período de inmersión se prolonga, sólo la muestra 2.1 cumple con las exigencias experimentales (fijación 1). Cuanto mayor es la cantidad de tóxico que se reemplaza, mayor es la fijación, pero las propiedades físico-mecánicas de la película resultan satisfactorias aún en la muestra 6 de cada serie. Incluso puede puntualizarse que, ter-

TABLA III. FIJACION DE "FOULING" SOBRE LOS PANELES PINTADOS (ESCALA 0 A 5)

Serie	Pintura	Fijación de "fouling" luego de				
		3 meses	6 meses	12 meses	15 meses	
1	1	0	0	0	1	Tóxico (óxido cuproso-óxido de cinc) constante; reemplazo de vehículo por carbonato de calcio
	2	0	0	0	1	
	3	0	0	0	1-2	
	4	0	0	0	1-2	
	5	0	0	0	1-2	
	6	0	0	0	2	
2	1	0	0	0	1	Reemplazo de tóxico y de vehículo (formulaciones serie 1) por carbonato de calcio
	2	0	0	0	2	
	3	0	0	0	2	
	4	0	0-1	0-1	2-3	
	5	0-1	0-1	0-1	2-3	
	6	0	0-1	0-1	3	
3	1	0	0	0	0-1	Tóxico (óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso) constante; reemplazo de vehículo por carbonato de calcio
	2	0	0	0	1	
	3	0	0	0	1	
	4	0	0	0	1-2	
	5	0	0	0	1-2	
	6	0	0	0	1-2	
4	1	0	0	0	1-2	Reemplazo de tóxico y de vehículo (formulaciones serie 3) por carbonato de calcio
	2	0	0	0	1-2	
	3	0	0	0	1-2	
	4	0	0-1	0-1	2	
	5	0	0-1	0-1	2	
	6	0	0-1	0-1	2-3	
5	1	0	0-1	0-1	1-2	Tóxico (óxido cuproso-óxido de cinc) constante; reemplazo de vehículo por óxido férrico
	2	0	0-1	0-1	1-2	
	3	0	0-1	0-1	1-2	
	4	0	0-1	0-1	1-2	
	5	0	0-1	0-1	1-2	
	6	0	0-1	0-1	1-2	
6	1	0	0-1	0-1	1	Reemplazo de tóxico y de vehículo (formulaciones serie 5) por óxido férrico
	2	0	0-1	0-1	2	
	3	0	0-1	0-1	2	
	4	0	0-1	0-1	2-3	
	5	0	0-1	0-1	2-3	
	6	0	0-1	1	3	

7	1	1	0	0-1	0-1	1	Tóxico (óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso) constante; reemplazo de vehículo por óxido férrico
	2	0	0-1	0-1	0-1	1	
	3	0	0-1	0-1	0-1	1	
	4	0	0-1	0-1	0-1	2-3	
	5	0	0-1	0-1	0-1	2-3	
	6	0	0-1	0-1	0-1	2-3	
8	1	0	0-1	0-1	0-1	2	Reemplazo de tóxico y de vehículo (formulaciones serie 7) por óxido férrico
	2	0	0-1	0-1	0-1	2	
	3	0	0-1	0-1	0-1	3	
	4	0	0-1	0-1	0-1	3	
	5	0	1	1	1	3	
	6	0	1	1	1	3	
9	1	0	0	0-1	0-1	2	Tóxico (óxido cuproso-óxido de cinc) constante; reemplazo de vehículo por carbonato de cinc
	2	1	1	1	1	2-3	
	3	1	1	1	1	2-3	
	4	1	1	1	1	2-3	
	5	1	1	1	1	2-3	
	6	1-2	1-2	1-2	1-2	2-3	
10	1	0	0-1	0-1	0-1	2-3	Reemplazo de tóxico y de vehículo (formulaciones serie 9) por carbonato de cinc
	2	1	1	1	1	2-3	
	3	1	1	1	1	2-3	
	4	1	1-2	1-2	1-2	3	
	5	1-2	1-2	1-2	1-2	3	
	6	1-2	1-2	1-2	1-2	3	
11	1	0	0-1	0-1	0-1	2-3	Tóxico (óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso) constante; reemplazo de vehículo por carbonato de cinc
	2	0	0-1	0-1	0-1	2-3	
	3	0	0-1	0-1	0-1	2-3	
	4	0	0-1	0-1	1	2-3	
	5	0	0-1	0-1	1	2-3	
	6	0	0-1	0-1	1	2-3	
12	1	0	0-1	0-1	0-1	2-3	Reemplazo de tóxico y de vehículo (formulaciones serie 11) por carbonato de cinc
	2	0	0-1	0-1	1	2-3	
	3	0	0-1	0-1	1	2-3	
	4	0-1	0-1	0-1	1	3	
	5	0-1	0-1	0-1	1-2	3	
	6	0-1	0-1	0-1	1-2	3	

Clave de la tabla: 0 (sin fijación); 0-1 (muy poco); 1 (poco); 2 (escaso); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (panel totalmente incrustado)



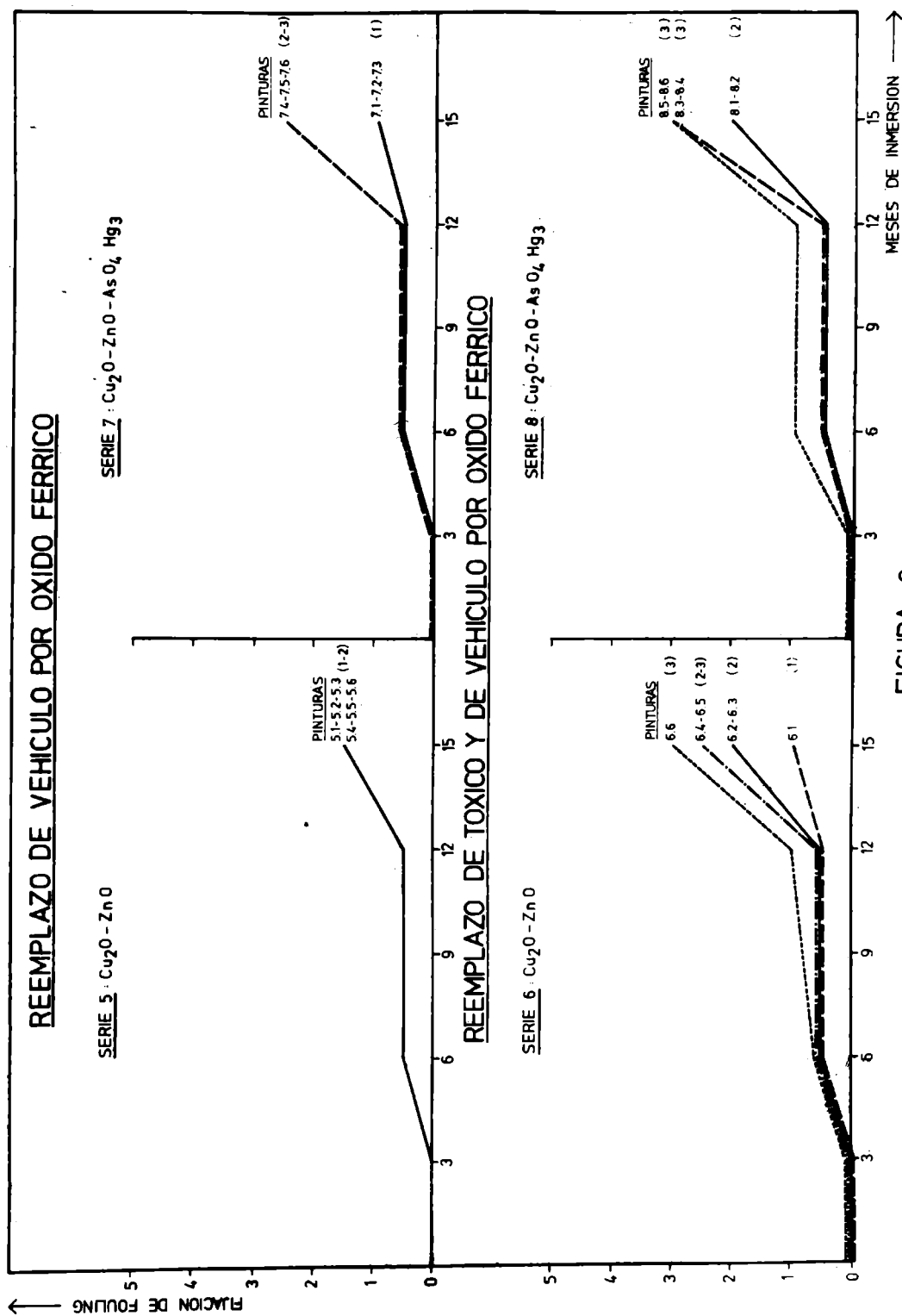


FIGURA 2

minado el ensayo, y después de varios días, la película anti-incrustante se mantiene perfectamente adherida al sustrato (fig. 6 y 7).

Es necesario destacar que en esta experiencia, iniciada en el año 1973, se trabajó sobre pinturas con un contenido de tóxico que oscila entre 46,5 y 37,5 por ciento. Experiencias realizadas posteriormente (2), ya mencionadas, y cuyos resultados han sido publicados, demostraron que era posible reemplazar cantidades mayores de tóxico que las indicadas (pueden obtenerse pinturas efectivas hasta con 10 por ciento de tóxico), siempre que se fije como condición que la experiencia no se prolongue más de un año.

Dichos resultados no invalidan los de este trabajo, donde se pretende establecer que una relación pigmento/vehículo variable entre 1/0,5 y 1/0,25 en peso, no altera significativamente el comportamiento de la pintura antiincrustante si el agente de reemplazo es el carbonato de calcio, y no es, en consecuencia, un parámetro crítico de formulación.

En las series en las que se sustituye vehículo o tóxico y vehículo por óxido férrico (fig. 2) se observa que en todos los casos la fijación, aunque ligera, ya comienza a los tres meses de inmersión, y luego se mantiene en un valor 0-1 en la mayor parte de las muestras (sólo lo exceden, con fijación 1, las muestras 6.6, 8.5 y 8.6). La bioactividad de estas pinturas, en consecuencia, es inferior a la de las series 1 a 4, para el lapso citado. Luego de los primeros 12 meses, el comportamiento de las pinturas de las series 5 y 7 (reemplazo de tóxico por óxido férrico) es notoriamente superior al de las correspondientes a las series 6 y 8. En algunas de estas últimas pinturas se llega a un valor de fijación igual a 3 a los 15 meses de inmersión.

Con respecto al uso de carbonato de cinc, el mismo no parece ser aconsejable, por cuanto la fijación de fouling a los 3 y 6 meses de inmersión es bastante mayor que para las dos sustancias consideradas precedentemente. Sin embargo, algunas de las pinturas de estas cuatro series llegan al año de inmersión con fijación 0 ó 0-1. A los 15 meses todas presentan valores entre 2 y 3.

Como el costo de las sustancias de reemplazo se incre-

menta en el mismo sentido en que las hemos considerado (carbonato de calcio, óxido férrico, óxido de cinc) y la efectividad de las pinturas decrece, resulta obvia la conveniencia de insistir en el uso del carbonato de calcio.

La mayor parte de las pinturas estudiadas reúne las propiedades más importantes que, según numerosos autores, deben tener las formulaciones antiincrustantes: adecuado grado de solubilización de tóxico para mantener su actividad durante períodos prolongados; buena resistencia frente a la acción de erosión y de disolución del agua de mar; buena adhesión al sustrato; y, finalmente, bajo costo, compatible con las necesidades de carenado de embarcaciones que entran a dique cada 12 meses.

CONCLUSIONES

1. La solubilidad y bioactividad de una pintura antiincrustante no es afectada en forma significativa cuando se reemplaza vehículo solamente, o tóxico y vehículo simultáneamente, dentro de rangos amplios, por carbonato de calcio.

2. Con óxido férrico y con carbonato de cinc, utilizados como sustancias de reemplazo para reducir el costo, la efectividad de las formulaciones es algo menor, especialmente cuando se consideran períodos de inmersión mayores de 12 meses.

3. Resulta posible formular pinturas antiincrustantes oleoresinosas con relaciones de pigmento/vehículo, en peso, variables entre 1/0,5 y 1/0,25 sin que queden afectadas las propiedades físico-mecánicas de la película (flexibilidad, adhesividad al sustrato, etc.).

REFERENCIAS

1. Rascio, V., Caprari, J. J.- The influence of the use of cal-

cium carbonate (whiting) as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 57 (12), 407-414, 1974.

2. Bastida, R., Adabbo, H. E., Rascio, V.- Toxic action of antifouling paints with different toxicant concentrations. Corrosion Marine-Fouling (Francia), 1/76, 5-17.
3. Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine Fouling and its prevention. U. S. Naval Institute, Maryland, 1952.
4. Bastida, R. et al.- La fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata, período 1973/74. LEMIT-ANALES, 3-1977.
5. Bastida, R.- Las incrustaciones biológicas (fouling) en relación con los tóxicos utilizados para su control. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata, 1977.
6. Partington, A., Dunn, P. F.- The use of pigment extenders in antifouling compositions. Paint Technology, 26 (1).
7. Bufkin, G., Bounds, L. D., Thames, S.- Antifouling coatings. Paint & Varnish Production, 2/74, 25-29.

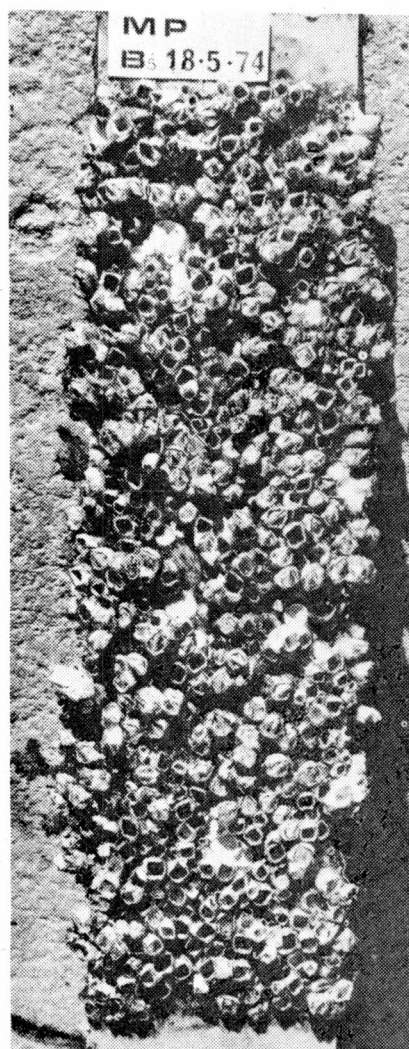
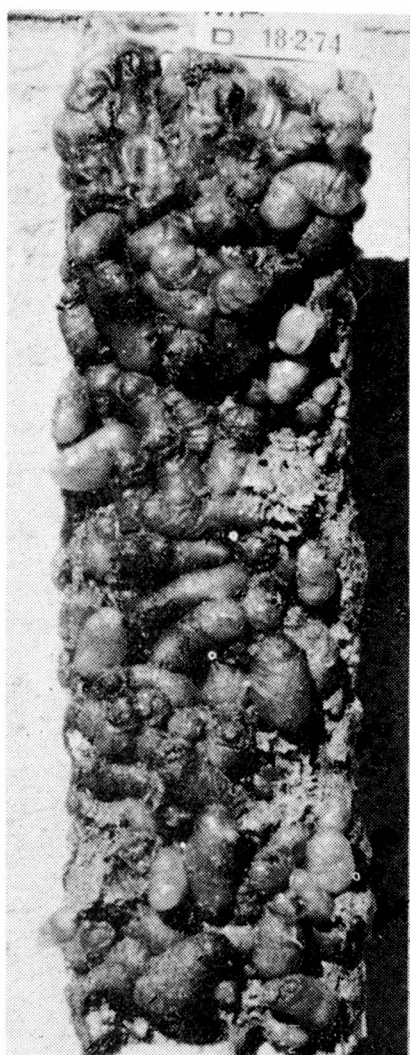


Fig. 3.- Paneles testigo de fouling, puerto de Mar del Plata, con "fouling" acumulativo: izquierda, 2 meses de inmersión, predominio de *Ciona intestinalis*; derecha, 5 meses de inmersión, predominio de *Balanus* sp.

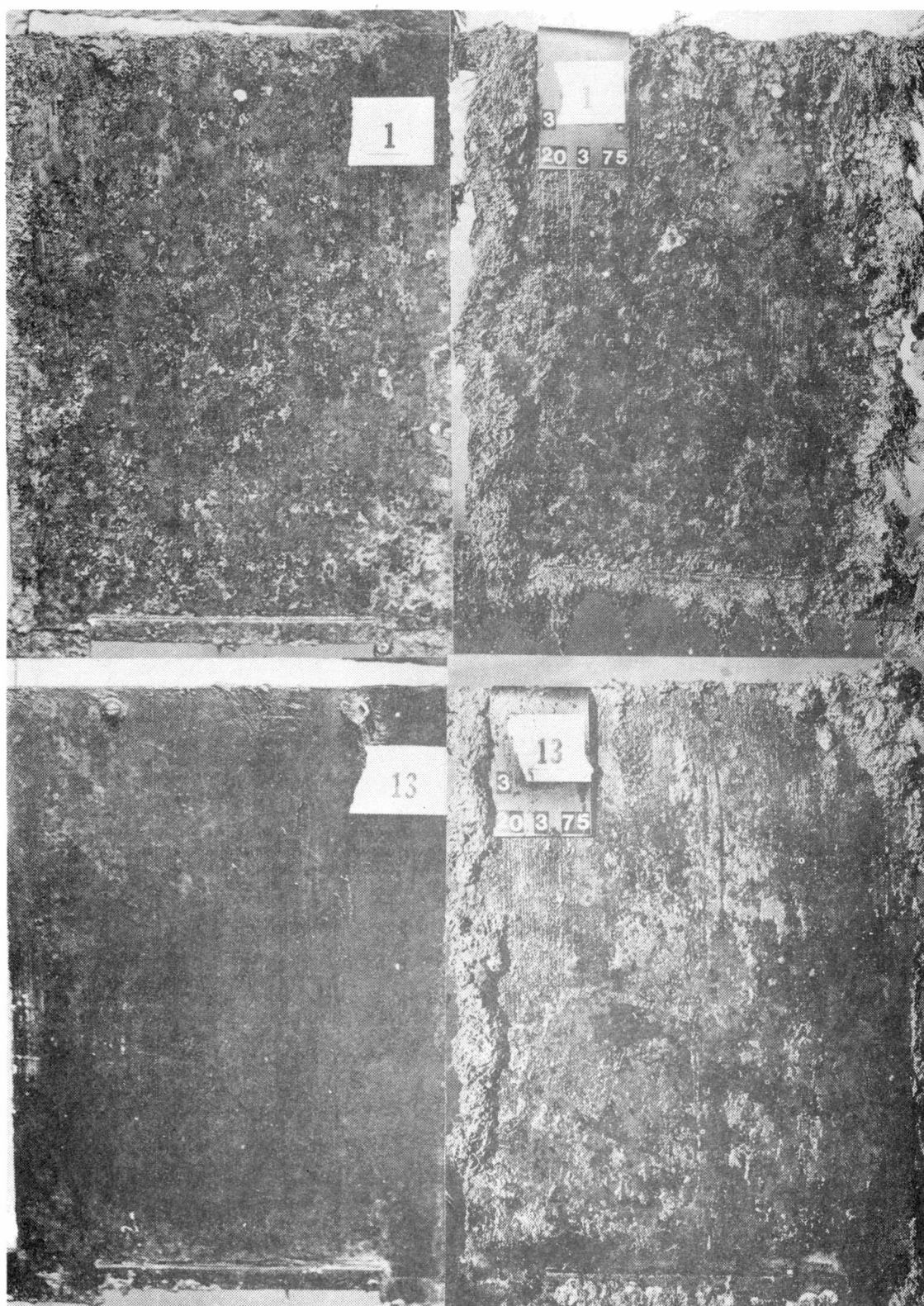


Fig. 4.- Reemplazo de vehículo por carbonato de calcio, pinturas 1.1 (paneles 1) y 3.1 (paneles 13) luego de 12 y 15 meses de inmersión (izquierda y derecha, respectivamente)

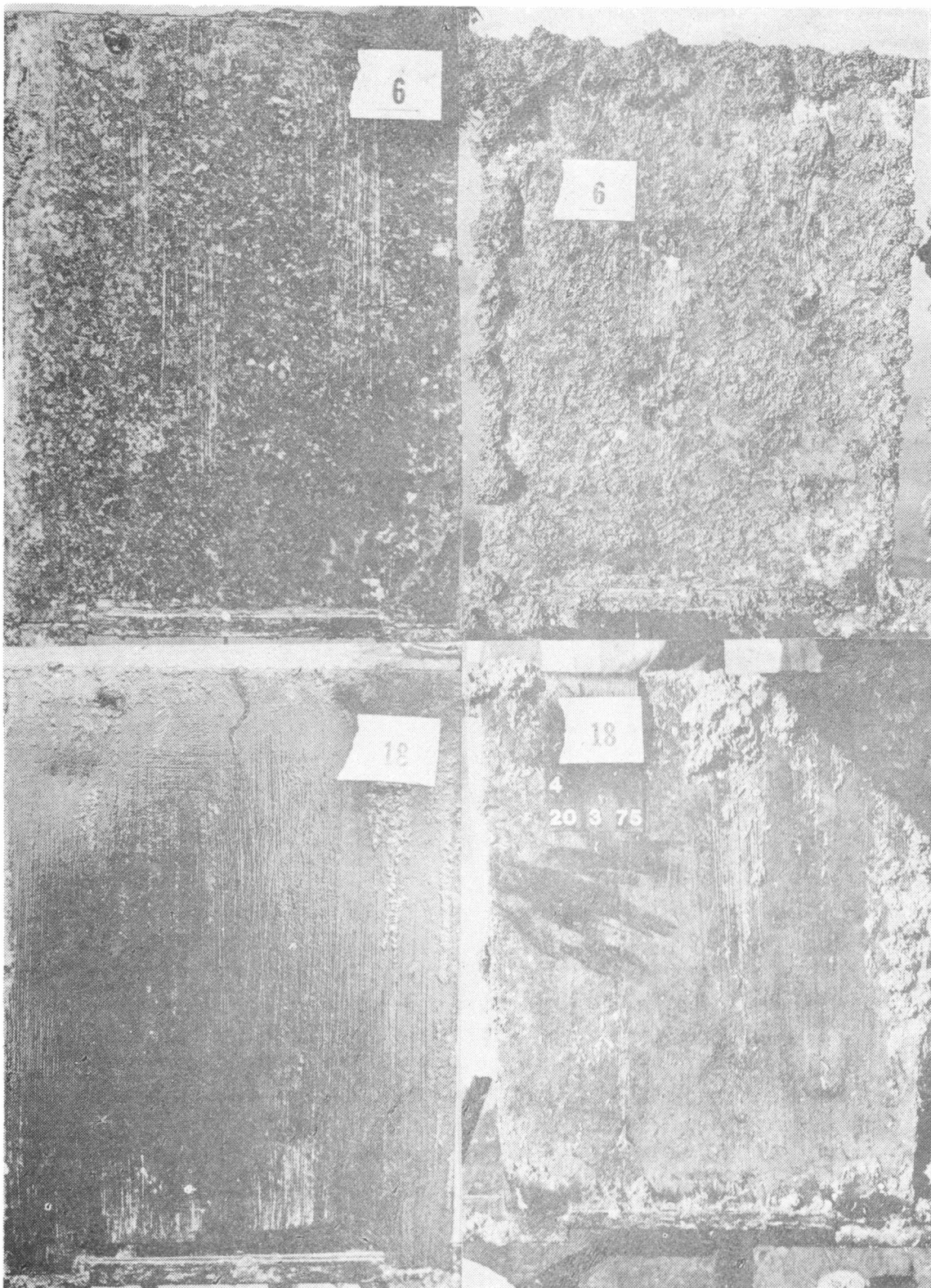


Fig. 5.- Reemplazo de vehículo por carbonato de calcio, pinturas 1.6 (paneles 6) y 3.6 (paneles 18) luego de 12 y 15 meses de inmersión (izquierda y derecha, respectivamente)

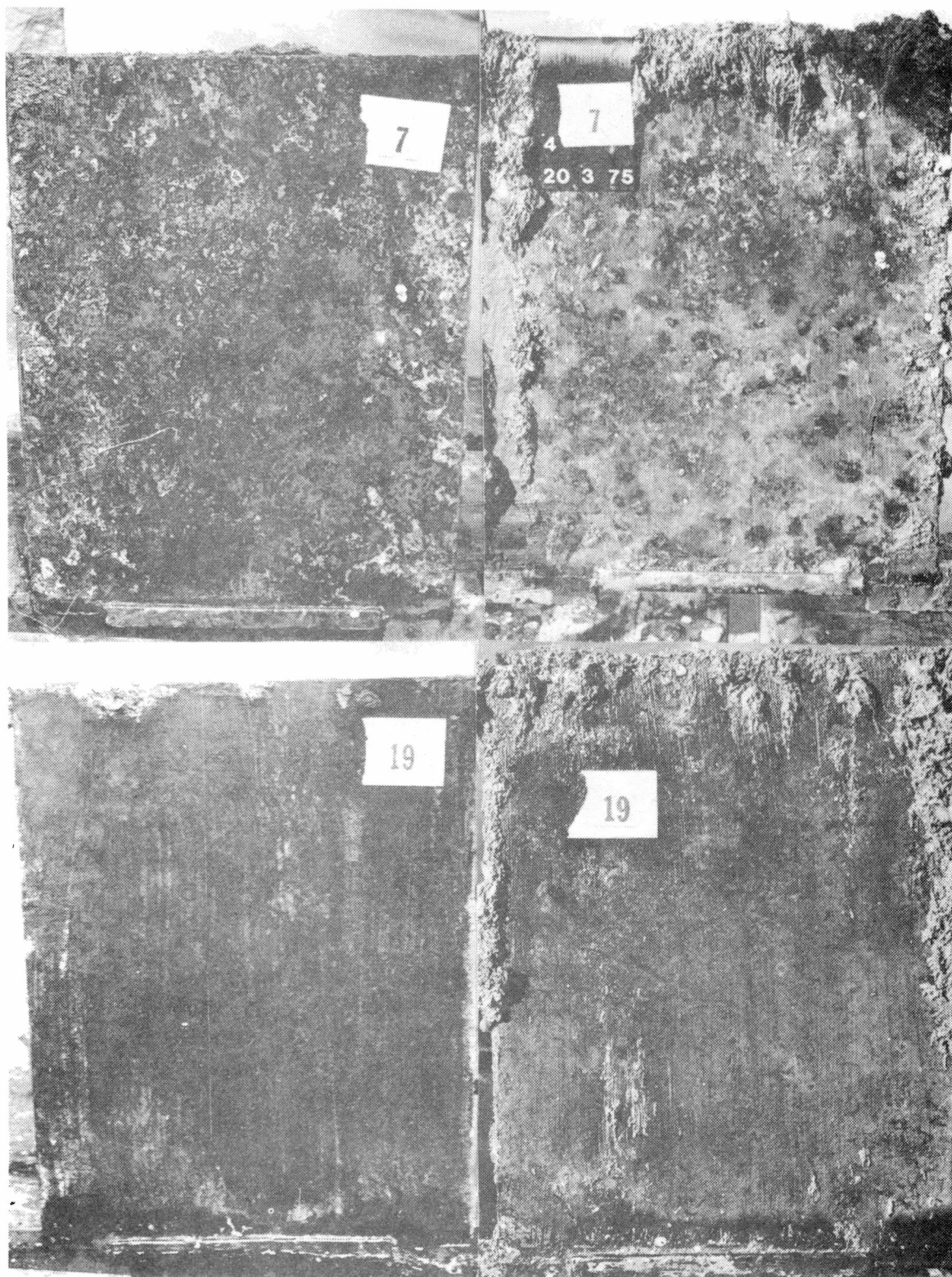


Fig. 6.- Reemplazo de tóxico y de vehículo por carbonato de calcio, pinturas 2.1 (paneles 7) y 4.1 (paneles 19) luego de 12 y 15 meses de inmersión (izquierda y derecha, respectivamente)

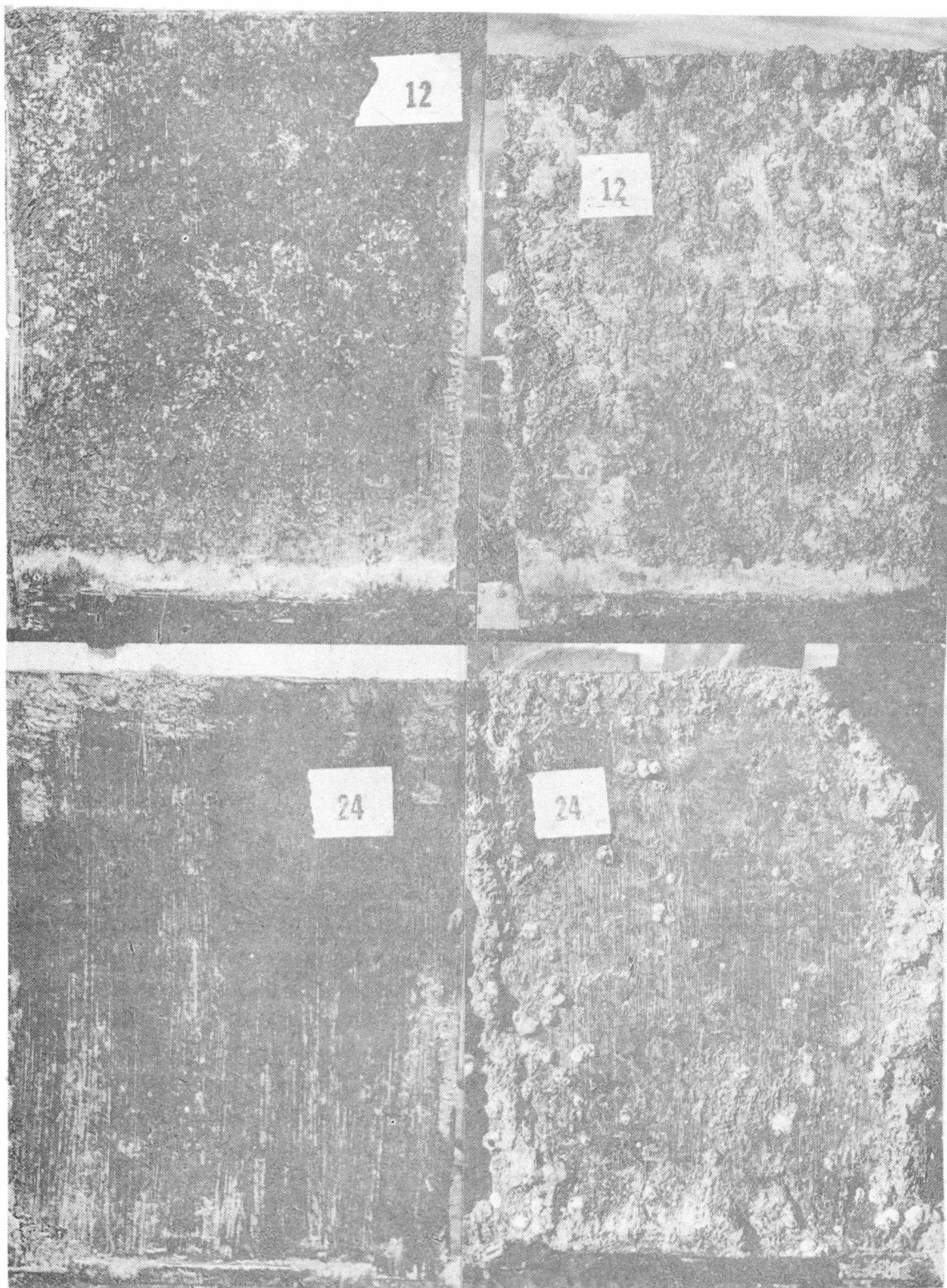


Fig. 7.- Reemplazo de tóxico y de vehículo por carbonato de calcio, pinturas 2.6 (panel 12) y 4.6 (panel 24) luego de 12 y 15 meses de inmersión (izquierda y derecha, respectivamente)